(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum Internationales Büro



- 1800 - 1810 - 1810 - 1810 - 1810 - 1810 - 1810 - 1810 - 1810 - 1810 - 1810 - 1810 - 1810 - 1810 - 1810 - 1810

(43) Internationales Veröffentlichungsdatum 31. Dezember 2003 (31.12.2003)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer WO 2004/000022 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: A01N 43/88, 43/653 // (A01N 43/653, 37:50), 43/653, 37/50

PCT/EP2003/006106

(22) Internationales Anmeldedatum:

(21) Internationales Aktenzeichen:

11. Juni 2003 (11.06.2003)

(25) Einreichungssprache:

Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache:

Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:

102 28 104.1

24. Juni 2002 (24.06.2002) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): BAYER CROPSCIENCE AKTIENGE-SELLSCHAFT [DE/DE]; Alfred-Nobel-Str. 50, 40789 Monheim (DE).

(72) Erfinder; und

- (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): WACHEN-DORFF-NEUMANN, Ulrike [DE/DE]; Oberer Markenweg 85, 56566 Neuwied (DE). MAULER-MACHNIK, Astrid [DE/DE]; Neuenkamper Weg 48, 42799 Leichlingen (DE). HEINEMANN, Ulrich [DE/DE]; Am Sonnenhang 1, 42799 Leichlingen (DE). JAUTELAT, Manfred [DE/DE]; Müllersbaum 28, 51399 Burscheid (DE).
- (74) Gemeinsamer Vertreter: BAYER CROPSCIENCE AKTIENGESELLSCHAFT; Law & Patents, Patents and Licensing, 51368 Leverkusen (DE).
- (81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK,

MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (regional): ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Erklärungen gemäß Regel 4.17:

- hinsichtlich der Berechtigung des Anmelders, ein Patent zu beantragen und zu erhalten (Regel 4.17 Ziffer ii) für die folgenden Bestimmungsstaaten AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW, ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG)
- hinsichtlich der Berechtigung des Anmelders, die Priorität einer früheren Anmeldung zu beanspruchen (Regel 4.17 Ziffer iii) für alle Bestimmungsstaaten

Veröffentlicht:

mit internationalem Recherchenbericht

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: FUNGICIDAL COMBINATION OF ACTIVE SUBSTANCES

(54) Bezeichnung: FUNGIZIDE WIRKSTOFFKOMBINATION

(57) Abstract: Disclosed is a novel combination of active substances, which contains two previously known oxime ether derivatives and a previously known hydroxyethyl-triazol derivative and is very suitable for controlling phytopathogenic fungi.

(57) Zusammenfassung: Beschrieben wird eine neue Wirkstoffkombination, die zwei bekannte Oximether-Derivate einerseits und ein bekanntes Hydroxyethyl-triazol-Derivat andererseits enthält und sehr gut zur Bekämpfung von phytopathogenen Pilzen geeignet ist.





Fungizide Wirkstoffkombination

Die vorliegende Erfindung betrifft eine neue Wirkstoffkombination, die zwei bekannte Oximether-Derivate einerseits und ein bekanntes Hydroxyethyl-triazol-Derivat andererseits enthält und sehr gut zur Bekämpfung von phytopathogenen Pilzen geeignet ist.

Es ist bereits bekannt, dass das Oxim-Derivat 2-[α-{[(α-Methyl-3-trifluoromethyl-benzyl)imino]oxy}-o-tolyl]-glyoxylsäure-methylester-O-methyloxim fungizide Eigenschaften besitzt (vgl. EP-A-0 460 575). Die Wirksamkeit dieses Stoffes ist gut, lässt aber bei niedrigen Aufwandmengen in manchen Fällen zu wünschen übrig. Die Herstellung dieser Verbindung ist ebenfalls aus EP-A-0 460 575 bekannt.

Ferner ist bekannt, dass das Hydroxyethyl-triazol-Derivat 2-[2-(1-Chlorcyclopropyl)-3-(2-chlorphenyl)-2-hydroxypropyl]-2,4-dihydro[1,2,4]triazol-3-thion fungizide Eigenschaften besitzt (vgl. WO 96/16048). Die Wirksamkeit dieses Stoffes ist gut; sie lässt jedoch bei niedrigen Aufwandmengen in manchen Fällen zu wünschen übrig. Die Herstellung dieser Verbindung ist ebenfalls aus WO 96/16048 bekannt.

20

25

30

5

Es ist außerdem bekannt, dass das Oxim-Derivat 3-[1-[2-(4-<2-Chlorphenoxy>-5-fluorpyrimid-6-yloxy)-phenyl]-1-(methoximino)-methyl]-5,6-dihydro-1,4,2-dioxazin fungizide Eigenschaften besitzt (vgl. DE-A-196 02 095). Die Wirksamkeit dieses Stoffes ist gut, sie lässt jedoch bei niedrigen Aufwandmengen in manchen Fällen zu wünschen übrig. Die Herstellung dieser Verbindung ist ebenfalls aus DE-A-196 02 095 bekannt.

Es wurde nun gefunden, dass die neue Wirkstoffkombination, die 2- $[\alpha$ -{ $[(\alpha-Methyl-3-trifluoromethyl-benzyl)imino]oxy}-o-tolyl]-glyoxylsäure-methylester-O-methyloxim der Formel (I)$

$$CH_3$$
 (I)
$$H_3C$$
 O
 CH_3 (Trifloxystrobin)

und

5

(1) 2-[2-(1-Chlorcyclopropyl)-3-(2-chlorphenyl)-2-hydroxypropyl]-2,4-dihydro[1,2,4]triazol-3-thion (Referenz: WO 96/16048) der Formel (II)

$$CI$$
 CH_{2}
 CH_{2

und

10 (2) 3-[1-[2-(4-<2-Chlorphenoxy>-5-fluorpyrimid-6-yloxy)-phenyl]-1-(methox-imino)-methyl]-5,6-dihydro-1,4,2-dioxazin (Referenz: DE-A-196 02 095) der Formel (III)

15

enthält, sehr gute fungizide Eigenschaften besitzt.

Überraschenderweise ist die fungizide Wirkung der erfindungsgemäßen Wirkstoffkombination wesentlich höher als die Summe der Wirkungen der einzelnen Wirkstoffe. Es liegt also ein nicht vorhersehbarer, echter synergistischer Effekt vor und nicht nur eine Wirkungsergänzung.

5

10

Der Wirkstoff der Formel (I) ist bekannt (vgl. z. B. EP-A-460 575). Die Wirkstoffe der Formeln (II) und (III) sind ebenfalls bekannt (vgl. angegebene Referenzen).

Aus der Strukturformel für den Wirkstoff der Formeln (I) und (III) ist ersichtlich, dass die Verbindungen als E- oder Z-Isomer vorliegen können. Die Verbindungen (I) und (III) können daher als Gemisch von verschiedenen Isomeren oder auch in Form eines einzigen Isomeren vorliegen. Bevorzugt sind Verbindungen der Formeln (I) und (III), in denen die Verbindungen der Formeln (I) und (III) als E-Isomer vorliegen.

- Aus der Strukturformel für den Wirkstoff der Formel (II) ist ersichtlich, dass die Verbindung als (-)- oder als (+)-Enantiomer vorliegen kann. Die Verbindung (II) kann daher als Racemat oder auch in Form eines einzigen Enantiomeren vorliegen. Bevorzugt ist die Verbindung der Formel (II), in der das Racemat vorliegt.
- Unter dem (-)-Enantiomeren ist hier jeweils dasjenige Enantiomere zu verstehen, das die Schwingungsebene von linear polarisiertem Licht der Natrium-D-Linie nach links dreht. Aus DE-A- 199 17 617 ist ein Verfahren zur Herstellung des (-)-Enantiomeren bekannt.
- Das Hydroxyethyl-triazol-Derivat der Formel (II) kann außerdem in der "Thiono"-Form der Formel

$$\begin{array}{c|c}
CI & OH \\
CH_{2} & C \\
CH_{2} & CI
\end{array}$$

$$\begin{array}{c|c}
CH_{2} & (II) \\
N & NH
\end{array}$$

oder in der tautomeren "Mercapto"-Form der Formel

$$CI OH CH_{2} CH_{2} CI CIIIb)$$

5

10

15

vorliegen. Der Einfachheit halber wird jeweils nur die "Thiono"-Form aufgeführt.

Die erfindungsgemäße Wirkstoffkombination enthält die Wirkstoffe der Formeln (I), (II) und (III). Sie kann darüber hinaus auch weitere fungizid wirksame Zumischkomponenten enthalten.

Wenn die Wirkstoffe in den erfindungsgemäßen Wirkstoffkombinationen in bestimmten Gewichtsverhältnissen vorhanden sind, zeigt sich der synergistische Effekt besonders deutlich. Jedoch können die Gewichtsverhältnisse der Wirkstoffe in den Wirkstoffkombinationen in einem relativ großen Bereich variiert werden.

Im Allgemeinen entfallen auf 1 Gew.-Teil an Wirkstoff der Formel (I)

20 0,1 bis 10 Gew.-Teile, vorzugsweise 0,2 bis 5 Gew.-Teile an Wirkstoff der Formel (II),

und .

5

10

15

0,1 bis 10 Gew.-Teile, vorzugsweise 0,2 bis 5 Gew.-Teile an Wirkstoff der Formel (III).

Die erfindungsgemäßen Wirkstoffkombinationen besitzen sehr gute fungizide Eigenschaften und lassen sich zur Bekämpfung von phytopathogenen Pilzen, wie Plasmodiophoromycetes, Oomycetes, Chytridiomycetes, Zygomycetes, Ascomycetes, Basidiomycetes, Deuteromycetes usw. einsetzen.

Die erfindungsgemäße Wirkstoffkombination eignet sich besonders gut zur Bekämpfung von Getreidekrankheiten, wie Erysiphe, Cochliobolus, Pyrenophora, Rhynchosporium, Septoria, Fusarium, Pseudocercosporella und Leptosphaeria und zur Bekämpfung von Pilzbefall an Nichtgetreidekulturen wie Wein, Obst, Erdnuss, Gemüse, beispielsweise Phythophthora, Plasmopara, Pythium sowie Echte Mehltaupilze wie zum Beispiel Sphaerotheca oder Uncinula und Blattfleckenerreger wie Venturia, Alternaria und Septoria sowie Rhizoctonia, Botrytis, Sclerotinia und Sclerotium.

20

25

Die gute Pflanzenverträglichkeit der Wirkstoffkombinationen in den zur Bekämpfung von Pflanzenkrankheiten notwendigen Konzentrationen erlaubt eine Behandlung von oberirdischen Pflanzenteilen, von Pflanz- und Saatgut, und des Bodens. Die erfindungsgemäßen Wirkstoffkombinationen können zur Blattapplikation oder auch als Beizmittel eingesetzt werden.

Die erfindungsgemäßen Wirkstoffkombinationen eignen sich auch zur Steigerung des Ernteertrages. Sie sind außerdem mindertoxisch und weisen eine gute Pflanzenverträglichkeit auf.

Erfindungsgemäß können alle Pflanzen und Pflanzenteile behandelt werden. Unter Pflanzen werden hierbei alle Pflanzen und Pflanzenpopulationen verstanden, wie erwünschte und unerwünschte Wildpflanzen oder Kulturpflanzen (einschließlich natürlich vorkommender Kulturpflanzen). Kulturpflanzen können Pflanzen sein, die durch konventionelle Züchtungs- und Optimierungsmethoden oder durch biotechnologische und gentechnologische Methoden oder Kombinationen dieser Methoden erhalten werden können, einschließlich der transgenen Pflanzen und einschließlich der durch Sortenschutzrechte schützbaren oder nicht schützbaren Pflanzensorten. Unter Pflanzenteilen sollen alle oberirdischen und unterirdischen Teile und Organe der Pflanzen, wie Spross, Blatt, Blüte und Wurzel verstanden werden, wobei beispielhaft Blätter, Nadeln, Stengel, Stämme, Blüten, Fruchtkörper, Früchte und Samen sowie Wurzeln, Knollen und Rhizome aufgeführt werden. Zu den Pflanzenteilen gehört auch Erntegut sowie vegetatives und generatives Vermehrungsmaterial, beispielsweise Stecklinge, Knollen, Rhizome, Ableger und Samen.

15.

5

10

Die erfindungsgemäße Behandlung der Pflanzen und Pflanzenteile mit den Wirkstoffen erfolgt direkt oder durch Einwirkung auf deren Umgebung, Lebensraum oder Lagerraum nach den üblichen Behandlungsmethoden, z.B. durch Tauchen, Sprühen, Verdampfen, Vernebeln, Streuen, Aufstreichen und bei Vermehrungsmaterial, insbesondere bei Samen, weiterhin durch ein- oder mehrschichtiges Umhüllen.

20

25

30

Die erfindungsgemäßen Wirkstoffkombinationen können in die üblichen Formulierungen überführt werden, wie Lösungen, Emulsionen, Suspensionen, Pulver, Schäume, Pasten, Granulate, Aerosole, Feinstverkapselungen in polymeren Stoffen und in Hüllmassen für Saatgut, sowie ULV-Formulierungen.

Diese Formulierungen werden in bekannter Weise hergestellt, z.B. durch Vermischen der Wirkstoffe bzw. der Wirkstoffkombinationen mit Streckmitteln, also flüssigen Lösungsmitteln, unter Druck stehenden verflüssigten Gasen und/oder festen Trägerstoffen, gegebenenfalls unter Verwendung von oberflächenaktiven Mitteln, also Emulgiermitteln und/oder Dispergiermitteln und/oder schaumerzeugenden Mitteln.

5

10

15

20

Im Falle der Benutzung von Wasser als Streckmittel können z.B. auch organische Lösungsmittel als Hilfslösungsmittel verwendet werden. Als flüssige Lösungsmittel kommen im wesentlichen in Frage: Aromaten, wie Xylol, Toluol oder Alkylnaphthaline, chlorierte Aromaten oder chlorierte aliphatische Kohlenwasserstoffe, wie Chlorbenzole, Chlorethylene oder Methylenchlorid, aliphatische Kohlenwasserstoffe, wie Cyclohexan oder Paraffine, z.B. Erdölfraktionen, Alkohole, wie Butanol oder Glycol sowie deren Ether und Ester, Ketone, wie Aceton, Methylethylketon, Methylisobutylketon oder Cyclohexanon, stark polare Lösungsmittel wie Dimethylformamid und Dimethylsulfoxid, sowie Wasser. Mit verflüssigten gasförmigen Streckmitteln oder Trägerstoffen sind solche Flüssigkeiten gemeint, welche bei normaler Temperatur und unter Normaldruck gasförmig sind, z.B. Aerosol-Treibgase, wie Butan, Propan, Stickstoff und Kohlendioxid. Als feste Trägerstoffe kommen in Frage: z.B. natürliche Gesteinsmehle, wie Kaoline, Tonerden, Talkum, Kreide, Quarz, Attapulgit, Montmorillonit oder Diatomeenerde und synthetische Gesteinsmehle, wie hochdisperse Kieselsäure, Aluminiumoxid und Silikate. Als feste Trägerstoffe für Granulate kommen in Frage: z.B. gebrochene und fraktionierte natürliche Gesteine wie Calcit, Marmor, Bims, Sepiolith, Dolomit sowie synthetische Granulate aus anorganischen und organischen Mehlen sowie Granulate aus organischem Material wie Sägemehl, Kokosnussschalen, Maiskolben und Tabakstengel. Als Emulgierund/oder schaumerzeugende Mittel kommen in Frage: z.B. nichtionogene und anionische Emulgatoren, wie Polyoxyethylen-Fettsäureester, Polyoxyethylen-Fettalkoholether, z.B. Alkylarylpolyglycol-ether, Alkylsulfonate, Alkylsulfate, Arylsulfonate sowie Eiweißhydrolysate. Als Dispergiermittel kommen in Frage: z.B. Lignin-Sulfitablaugen und Methylcellulose.

25

30

Es können in den Formulierungen Haftmittel wie Carboxymethylcellulose, natürliche und synthetische pulverige, körnige oder latexförmige Polymere verwendet werden, wie Gummiarabicum, Polyvinylalkohol, Polyvinylacetat, sowie natürliche Phospholipide, wie Kephaline und Lecithine, und synthetische Phospholipide. Weitere Additive können mineralische und vegetabile Öle sein.

Es können Farbstoffe wie anorganische Pigmente, z.B. Eisenoxid, Titanoxid, Ferrocyanblau und organische Farbstoffe, wie Alizarin-, Azo- und Metallphthalocyanin-farbstoffe und Spurennährstoffe, wie Salze von Eisen, Mangan, Bor, Kupfer, Kobalt, Molybdän und Zink verwendet werden.

5

10

20

- Die Formulierungen enthalten im Allgemeinen zwischen 0,1 und 95 Gew.-% Wirkstoffe, vorzugsweise zwischen 0,5 und 90 %.
- Die erfindungsgemäßen Wirkstoffkombinationen können als solche oder in ihren Formulierungen auch in Mischung mit bekannten Fungiziden, Bakteriziden, Akariziden, Nematiziden oder Insektiziden verwendet werden, um so z.B. das Wirkungsspektrum zu verbreitern oder Resistenzentwicklungen vorzubeugen. In vielen Fällen erhält man dabei synergistische Effekte, d.h. die Wirksamkeit der Mischung ist größer als die Wirksamkeit der Einzelkomponenten.
- Auch eine Mischung mit anderen bekannten Wirkstoffen, wie Herbiziden oder mit Düngemitteln und Wachstumsregulatoren ist möglich.

Die Wirkstoffkombinationen können als solche, in Form ihrer Formulierungen oder den daraus bereiteten Anwendungsformen, wie gebrauchsfertige Lösungen, emulgierbare Konzentrate, Emulsionen, Suspensionen, Spritzpulver, lösliche Pulver und Granulate, angewendet werden. Die Anwendung geschieht in üblicher Weise, z.B. durch Gießen, Verspritzen, Versprühen, Verstreuen, Verstreichen, Trockenbeizen, Feuchtbeizen, Nassbeizen, Schlämmbeizen oder Inkrustieren.

Beim Einsatz der erfindungsgemäßen Wirkstoffkombinationen können die Aufwandmengen je nach Applikationsart innerhalb eines größeren Bereichs variiert werden. Bei der Behandlung von Pflanzenteilen liegen die Aufwandmengen an Wirkstoffkombination im Allgemeinen zwischen 0,1 und 10 000 g/ha, vorzugsweise zwischen 10 und 1 000 g/ha. Bei der Saatgutbehandlung liegen die Aufwandmengen an Wirkstoffkombination im Allgemeinen zwischen 0,001 und 50 g pro Kilogramm Saatgut, vorzugsweise zwischen 0,01 und 10 g pro Kilogramm Saatgut. Bei der Behandlung

5

10

des Bodens liegen die Aufwandmengen an Wirkstoffkombination im Allgemeinen zwischen 0,1 und 10 000 g/ha, vorzugsweise zwischen 1 und 5 000 g/ha.

Die gute fungizide Wirkung der erfindungsgemäßen Wirkstoffkombinationen geht aus den nachfolgenden Beispielen hervor. Während die einzelnen Wirkstoffe in der fungiziden Wirkung Schwächen aufweisen, zeigen die Kombinationen eine Wirkung, die über eine einfache Wirkungssummierung hinausgeht.

Ein synergistischer Effekt liegt bei Fungiziden immer dann vor, wenn die fungizide Wirkung der Wirkstoffkombinationen größer ist als die Summe der Wirkungen der einzeln applizierten Wirkstoffe.

Die Erfindung wird durch die folgenden Beispiele veranschaulicht. Die Erfindung ist jedoch nicht auf die Beispiele limitiert.

Beispiel 1

Pyrenophora teres-Test (Gerste) / kurativ

5 Lösungsmittel:

25 Gewichtsteile N,N-Dimethylacetamid

Emulgator:

0,6 Gewichtsteile Alkylarylpolyglykolether

Zur Herstellung einer zweckmäßigen Wirkstoffzubereitung vermischt man 1 Gewichtsteil Wirkstoff oder Wirkstoffkombination mit den angegebenen Mengen Lösungsmittel und Emulgator und verdünnt das Konzentrat mit Wasser auf die gewünschte Konzentration.

Zur Prüfung auf kurative Wirksamkeit werden junge Pflanzen mit einer Konidien-Suspension von Pyrenophora teres besprüht. Die Pflanzen verbleiben 48 Stunden bei 20°C und 100 % relativer Luftfeuchtigkeit in einer Inkubationskabine. Anschließend werden die Pflanzen mit der Wirkstoffzubereitung in der angegebenen Aufwandmenge besprüht.

Die Pflanzen werden in einem Gewächshaus bei einer Temperatur von ca. 20°C und relativen Luftfeuchtigkeit von ca. 80 % aufgestellt.

7 Tage nach der Inokulation erfolgt die Auswertung. Dabei bedeutet 0 % ein Wirkungsgrad, der demjenigen der Kontrolle entspricht, während ein Wirkungsgrad von 100 % bedeutet, dass kein Befall beobachtet wird.

10

15

Tabelle 1

Pyrenophora teres-Test (Gerste) / kurativ

Wirkstoff	Aufwandmenge	Wirkungsgrad
,	an Wirkstoff in	in %
·	g/ha	
Bekannt:		
CH3	100	56
(0)		·
H ₃ C ^O 1 N CH ₃ (Trifloxystrobin)		
CF ₃ Ö	; 	
CI OH	100	56
$CH_{\overline{2}}$ CI CI		
CH ₂ (Prothioconazole)		
N-N-S		
_NH √	•	•
	100	67
CI F _{H3} C O ₁ (Fluoxastrobin)		·
N _O	·	
Erfindungsgemäße Mischung (1:2:1)		
(I)	25	
(II)	50	78
(m)	25	

Patentansprüche

1. Wirkstoffkombination, enthaltend eine Verbindung der Formel (I)

$$CH_3$$
 CH_3
 CF_3
 CO_{1}
 CO_{2}
 CO_{3}
 CO_{2}
 CO_{3}
 CO_{3}
 CO_{3}
 CO_{4}
 CO_{3}
 CO_{4}
 CO_{4}

und

5

10

15

(1) eine Verbindung der Formel (II)

$$CI$$
 $CH_{2}^{*}C$
 CI
 $CH_{2}^{*}C$
 CI
 CH_{2}
 $CH_$

und

(2) eine Verbindung der Formel (III)

- Wirkstoffkombination gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass in der Wirkstoffkombination das Gewichtsverhältnis von Wirkstoff der Formel
 (I) zu
- 5 Wirkstoff der Formel (II) 1:0,1 bis 1:10 beträgt, und zu
 - Wirkstoff der Formel (III) 1:0,1 bis 1:10 beträgt.
- Verfahren zur Bekämpfung von Pilzen, dadurch gekennzeichnet, dass man eine Wirkstoffkombination wie in Anspruch 1 definiert auf die Pilze, deren
 Lebensraum oder die von ihnen freizuhaltenden Pflanzen, Pflanzenteile,
 Samen, Böden, Flächen, Materialien oder Räume einwirken lässt.
 - 4. Verfahren gemäß Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet dass man die Verbindung (I) gemäß Anspruch 1, die Verbindung (II) gemäß Anspruch 1 und die Verbindung (III) gemäß Anspruch 1 gleichzeitig gemeinsam oder getrennt oder nacheinander ausbringt.
 - 5. Vermehrungsmaterial, das nach einem Verfahren gemäß Anspruch 3 behandelt wurde.
 - 6. Fungizide Mittel, enthaltend einen Gehalt an einer Wirkstoffkombination wie in Anspruch 1 definiert.
- 7. Verwendung der Wirkstoffkombination bzw. Mittel wie in den Ansprüchen 1,
 2 und 6 defniert zur Bekämpfung von Pilzen.
 - 8. Verfahren zur Herstellung von fungiziden Mitteln, dadurch gekennzeichnet, dass man eine Wirkstoffkombination gemäß Anspruch 1 mit Streckmitteln und/oder oberflächenaktiven Stoffen vermischt.

15

20

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 7 A01N43/88 A01N43/653 //(A01N43/88,43:653,37:50),(A01N43/653, 37:50)					
According to	International Patent Classification (IPC) or to both national classification	ation and IPC			
	SEARCHED				
Minimum do IPC 7	cumentation searched (classification system followed by classification $A01N$	on symbols)			
	ion searched other than minimum documentation to the extent that s				
	ata base consulted during the International search (name of data ba	se and, where practical, search terms used)	}		
	BS Data, WPI Data				
C. DOCUME	ENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT				
Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the rel	evant passages	Relevant to claim No.		
A	WO 98 47367 A (STENZEL KLAUS ;BAY (DE); DUTZMANN STEFAN (DE); JAUTE MANFR) 29 October 1998 (1998-10-2 Anspruch 1: I + (13)	ELAT	18		
Furt	ther documents are listed in the continuation of box C.	X Patent family members are listed	In annex.		
"A" docume consider in the considering in the	ent defining the general state of the art which is not dered to be of particular relevance document but published on or after the international date ent which may throw doubts on priority claim(s) or is cited to establish the publication date of another or other special reason (as specified) ent referring to an oral disclosure, use, exhibition or means ent published prior to the international filing date but han the priority date claimed	 "T" later document published after the Inte or priority date and not in conflict with cited to understand the principle or the invention "X" document of particular relevance; the cannot be considered novel or cannot involve an inventive step when the document of particular relevance; the cannot be considered to involve an involve an inventive and involve an involve and involve and	the application but sory underlying the sory underlying the slatmed invention be considered to current is taken alone slatmed invention ventive step when the ore other such docuus to a person skilled family		
Date of the	actual completion of the international search	Date of mailing of the international sea	arch report		
9	October 2003	16/10/2003			
Name and	mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Authorized officer Decorte, D			

PCT/EP	03/0610
--------	---------

Patent document clted in search report	Publication date		Patent family member(s)	Publication date
WO 9847367 A	29-10-1998	DE	19716257 A1	22-10-1998
		ΑT	214230 T	15-03-2002
		AU	727186 B2	07-12-2000
		AU	7522098 A	13-11-1998
·		BR	9809100 A	01-08-2000
		CN	1109499 B	28-05-2003
·		DE	59803337 D1	18-04-2002
	•	DK	975219 T3	01-07-2002
		EA	2598 B1	27-06-2002
		EE	9900500 A	15-06-2000
		WO	9847367 A1	29-10-1998
		EP	0975219 A1	02-02-2000
		ES	2172143 T3	16-09-2002
		HU	0001682 A2	28-09-2000
	•	JP	2001520665 T	30-10-2001
		NZ	500367 A	29-09-2000
		PL	336226 A1	19-06-2000
		PT	975219 T	30-09-2002
		SI	975219 T1	31-10-2002
		SK	143599 A3	12-06-2000
		TR	9902400 T2	21-01-2000
		TW	505504 B	11-10-2002
		US	6306850 B1	23-10-2001
		US	2002173529 A1	21-11-2002
		ZA	9803236 A	22-10-1998
				بدو ندر چین کند باید سر سرمیا سرا اسا کنا در

- *L* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft er-scheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
- Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung,
- eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht Veröffentlichung, die vor dem Internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist
- kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann nahellegend ist
- *&* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

Datum des Abschlusses der Internationalen Recherche 9. Oktober 2003

16/10/2003

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentiaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Decorte, D

1

PCT/EP 03/06106	PC	T/	ΈP	03/	061	06
-----------------	----	----	----	-----	-----	----

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokumen	it	Datum der Veröffentlichung		Mitglied(er) der Patentfamille	Datum der Veröffentlichung
WO 9847367	A	29-10-1998	DE	19716257 A1	22-10-1998
			ΑT	214230 T	15-03-2002
			ΑU	727186 B2	07-12-2000
			ΑU	7522098 A	13-11-1998
			BR	9809100 A	01-08-2000
			CN	1109499 B	28-05-2003
			DE	59803337 D1	18-04-2002
			DK	975219 T3	01-07-2002
			EA	2598 B1	27-06-2002
		•	EE	9900500 A	15-06-2000
			WO	9847367 A1	29-10-1998
			EP	0975219 A1	02-02-2000
		•	ES	2172143 T3	16-09-2002
			HU	0001682 A2	28-09-2000
			JР	2001520665 T	30-10-2001
			NZ	500367 A	29-09-2000
			PL	336226 A1	19-06-2000
			PT	975219 T	30-09-2002
			SI	975219 T1	31-10-2002
			SK	143599 A3	12-06-2000
			TR	9902400 T2	21-01-2000
			TW	505504 B	11-10-2002
			US	6306850 B1	23-10-2001
			US	2002173529 A1	21-11-2002
			ZA	9803236 A	22-10-1998

equivalent WO 2004000022

aplication

10/263398

priorart

(19) United States

(12) Patent Application Publication (10) Pub. No.: US 2006/0014738 A1 Wachendorff-Neumann et al.

(43) Pub. Date:

Jan. 19, 2006

(54) FUNGICIDAL COMBINATION OF ACTIVE SUBSTANCES

(76) Inventors: Ulrike Wachendorff-Neumann,

Monheim (DE); Astrid Mauler-Machnik, Monheim (DE); Ulrich Heinemann, Monheim (DE); Manfred Jautelat, Burscheid (DE)

Correspondence Address: NORRIS, MCLAUGHLIN & MARCUS, P.A. **875 THIRD AVE** 18TH FLOOR

(21) Appl. No.:

10/518,668

NEW YORK, NY 10022 (US)

(22) PCT Filed:

Jun. 11, 2003

(86) PCT No.:

PCT/EP03/06106

(30)Foreign Application Priority Data

Jun. 24, 2002 (DE)...... 102 28 104.1

Publication Classification

(51) Int. Cl. A01N 43/64 (2006.01)A01N37/12 (2006.01)

A01N 37/44 (2006.01)(52) U.S. Cl. 514/229.2; 514/384; 514/537

(57)**ABSTRACT**

The present invention relates to a novel active compound combination for controlling phytopathogenic fungi which comprises two oxime ether derivatives and a hydroxyethyltriazole derivative.

FUNGICIDAL COMBINATION OF ACTIVE SUBSTANCES

[0001] The present invention relates to a novel active compound combination which comprises, on the one hand, two known oxime ether derivatives and, on the other hand, a known hydroxyethyltriazole derivative and is highly suitable for controlling phytopathogenic fungi.

[0002] It is already known that the oxime derivative $2-[\alpha-\{[(\alpha-\text{methyl-3-trifluoromethyl-benzyl)imino]oxy}-\text{o-tolyl]glyoxylic acid methyl ester O-methyl oxime has fungicidal properties (cf. EP-A-0 460 575). The activity of this substance is good; however, at low application rates it is sometimes unsatisfactory. The preparation of this compound is likewise known from EP-A-0 460 575.$

[0003] Furthermore, it is known that the hydroxyethyltriazole derivative 2-[2-(1-chloro-cyclopropyl)-3-(2-chlorophenyl)-2-hydroxypropyl]-2,4-dihydro[1,2,4]triazole-3 thione has fungicidal properties (cf. WO 96/16048). The activity of this substance is good; however, at low application rates it is sometimes unsatisfactory. The preparation of this compound is likewise known from WO 96/16048.

[0004] Moreover, it is known that the oxime derivative 3-[1-[2-(4-<2-chlorophenoxy>-5-fluoropyrimid-6-ylox-y)phenyl]-1-(methoximino)methyl]-5,6-dihydro-1,4,2-diox-azine has fungicidal properties (cf. DE-A-196 02 095). The activity of this substance is good; however, at low application rates it is sometimes unsatisfactory. The preparation of this compound is likewise known from DE-A-196 02 095.

[0005] It has now been found that the novel active compound combination comprising 2-[\(\alpha\)-(\(\alpha\)-tolyl]glyoxylic acid methyl ester O-methyl oxime of the formula (I)

and

[0006] (1) 2-[2-(1-chlorocyclopropyl)-3-(2-chlorophenyl)-2-hydroxypropyl]-2,4 dihydro[1,2,4]triazole-3-thione (reference: WO 96/16048) of the formula (II)

$$CI \longrightarrow CH_2 \longrightarrow CI$$

$$CH_2 \longrightarrow CH_2$$

and

[0007] (2) 3-[1-[2-(4-<2-chlorophenoxy>-5-fluoropy-rimid-6-yloxy)phenyl]-1-(methox-imino)methyl]-5,6-dihydro-1,4,2-dioxazine (reference: DE-A-196 02 095) of the formula (III)

has very good fungicidal properties.

[0008] Surprisingly, the fungicidal action of the active compound combination according to the invention is considerably higher than the sum of the actions of the individual active compounds. Thus, an unforeseeable true synergistic effect is present, and not just an addition of activity.

[0009] The active compound of the formula (I) is known (cf, for example, EP-A-460 575). The active compounds of the formulae (II) and (III) are likewise known (cf. the references cited).

[0010] It is evident from the structural formulae of the active compounds of the formulae (I) and (III) that the compounds can be present as E or Z isomers. Accordingly, the compounds (I) and (III) can be present as a mixture of different isomers or else in the form of a single isomer. Preference is given to compounds of the formulae (I) and (III) in which the compounds of the formulae (I) and (III) are present as E isomers.

[0011] It is evident from the structural formula of the active compound of the formula (II) that the compound can be present as (-)- or as (+)-enantiomer. Accordingly, the compound (II) can be present as a racemate or else in the form of a single enantiomer. Preference is given to the compound of the formula (II) in which the racemate is present.

[0012] Here, the (-)-enantiomer is in each case to be understood as meaning the enantiomer which has a laevorotatory effect on the plane of vibration of linear-polarized light of the sodium D line. DE-A-199 17 617 discloses a process for preparing the (-)-enantiomer.

[0013] The hydroxyethyltriazole derivative of the formula (II) can furthermore be present in the "thiono" form of the formula

(II)

or in the tautomeric "mercapto" form of the formula

$$CI \longrightarrow CH_2 \longrightarrow CI \longrightarrow CH_2 \longrightarrow CH_2 \longrightarrow SH$$

[0014] For the sake of simplicity, only the "thiono" form is shown in each case.

[0015] The active compound combination according to the invention comprises the active compounds of the formulae (I), (II) and (III). In addition, it may also comprise further fungicidally active additives.

[0016] If the active compounds in the active compound combinations according to the invention are present in certain weight ratios, the synergistic effect is particularly pronounced. However, the weight ratios of the active compounds in the active compound combinations can be varied within a relatively wide range.

[0017] In general,

[0018] from 0.1 to 10 parts by weight, preferably from 0.2 to 5 parts by weight, of active compound of the formula (II)

and

[0019] from 0.1 to 10 parts by weight, preferably from 0.2 to 5 parts by weight, of active compound of the formula (III)

[0020] are present per part by weight of active compound of the formula (1).

[0021] The active compound combinations according to the invention have very good fungicidal properties and can be employed for controlling phytopathogenic fungi, such as Plasmodiophoromycetes, Oomycetes, Chytridiomycetes, Zygomycetes, Ascomycetes, Basidiomycetes, Deuteromycetes, etc.

[0022] The active compound combination according to the invention is particularly suitable for controlling cereal diseases, such as Erysiphe, Cochliobolus, Pyrenophora, Rhyn-

chosporium, Septoria, Fusarium, Pseudocercosporella and Leptosphaeria and for controlling fungal infections in noncereal crops such as vine, fruit, groundnut, vegetables, for example Phythophthora, Plasmopara, Pythium, powdery mildew of fungi, such as, for example, Sphaerotheca or Uncinula, and causative organisms of leaf spot, such as Venturia, Altemaria and Septoria and also Rhizoctonia, Botrytis, Sclerotinia and Sclerotium.

[0023] The fact that the active compound combinations are well tolerated by plants at the concentrations required for controlling plant diseases permits the treatment of aboveground parts of plants, of propagation stock and seeds, and of the soil. The active compound combinations according to the invention can also be employed for foliar application or else as seed dressings.

[0024] The active compound combinations according to the invention are also suitable for increasing the harvest yield. Moreover, they have reduced toxicity and are tolerated well by plants.

[0025] According to the invention, it is possible to treat all plants and parts of plants. Plants are to be understood here as meaning all plants and plant populations such as desired and undesired wild plants or crop plants (including naturally occurring crop plants). Crop plants can be plants which can be obtained by conventional breeding and optimization methods or by biotechnological and genetic engineering methods or combinations of these methods, including the transgenic plants and including the plant cultivars which can or cannot be protected by plant breeders' certificates. Parts of plants are to be understood as meaning all above-ground and below-ground parts and organs of plants, such as shoot, leaf, flower and root, examples which may be mentioned being leaves, needles, stems, trunks, flowers, fruit-bodies, fruits and seeds and also roots, tubers and rhizomes. Parts of plants also include harvested plants and vegetative and generative propagation material, for example seedlings, tubers, rhizomes, cuttings and seeds.

[0026] The treatment of the plants and parts of plants according to the invention with the active compounds is carried out directly or by action on their environment, habitat or storage area according to customary treatment methods, for example by dipping, spraying, evaporating, atomizing, broadcasting, brushing-on and, in the case of propagation material, in particular in the case of seeds, furthermore by one- or multi-layer coating.

[0027] The active compound combinations according to the invention can be converted to the customary formulations, such as solutions, emulsions, suspensions, powders, foams, pastes, granules, aerosols and microencapsulations in polymeric substances and in coating compositions for seeds, and ULV formulations.

[0028] These formulations are produced in a known manner, for example by mixing the active compounds or active compound combinations with extenders, that is liquid solvents, liquefied gases under pressure, and/or solid carriers, optionally with the use of surfactants, that is emulsifiers and/or dispersants, and/or foam formers. If the extender used is water, it is also possible to use, for example, organic solvents as auxiliary solvents. Essentially, suitable liquid solvents include: aromatics such as xylene, toluene or alkylnaphthalenes, chlorinated aromatics or chlorinated aliphatic

· · · · ·)

hydrocarbons such as chlorobenzenes, chloroethylenes or methylene chloride, aliphatic hydrocarbons such as cyclohexane or paraffins, for example petroleum fractions, alcohols such as butanol or glycol and their ethers and esters, ketones such as acetone, methyl ethyl ketone, methyl isobutyl ketone or cyclohexanone, strongly polar solvents such as dimethylformamide and dimethyl sulphoxide, or else water. Liquefied gaseous extenders or carriers are to be understood as meaning liquids which are gaseous at ambient temperature and under atmospheric pressure, for example aerosol propellants such as butane, propane, nitrogen and carbon dioxide. Suitable solid carriers are: for example ground natural minerals such as kaolins, clays, talc, chalk, quartz, attapulgite, montmorillonite or diatomaceous earth, and ground synthetic minerals such as finely divided silica, alumina and silicates. Suitable solid carriers for granules are: for example crushed and fractionated natural rocks such as calcite, marble, pumice, sepiolite and dolomite, or else synthetic granules of inorganic and organic meals, and granules of organic material such as sawdust, coconut shells, maize cobs and tobacco stalks. Suitable emulsifiers and/or foam formers are: for example nonionic and anionic emulsifiers, such as polyoxyethylene fatty acid esters, polyoxyethylene fatty alcohol ethers, for example alkylaryl polyglycol ethers, alkylsulphonates, alkyl sulphates, arylsulphonates, or else protein hydrolysates. Suitable dispersants are: for example lignin-sulphite waste liquors and methylcellulose.

[0029] Tackifiers such as carboxymethylcellulose and natural and synthetic polymers in the form of powders, granules or latices, such as gum arabic, polyvinyl alcohol and polyvinyl acetate, or else natural phospholipids such as cephalins and lecithins and synthetic phospholipids can be used in the formulations. Other additives can be mineral and vegetable oils.

[0030] It is possible to use colourants such as inorganic pigments, for example iron oxide, titanium oxide and Prussian Blue, and organic dyestuffs such as alizarin dyestuffs, azo dyestuffs and metal phthalocyanine dyestuffs, and trace nutrients such as salts of iron, manganese, boron, copper, cobalt, molybdenum and zinc.

[0031] The formulations generally comprise between 0.1 and 95% by weight of active compounds, preferably between 0.5 and 90%.

[0032] The active compound combinations according to the invention, as such or in their formulations, can also be applied in a mixture with known fingicides, bactericides, acaricides, nematicides or insecticides, to broaden the activity spectrum or to prevent the development of resistance, for example. In many cases, synergistic effects are obtained, i.e. the activity of the mixture is greater than the activity of the individual components.

[0033] A mixture with other known active compounds such as herbicides or with fertilizers and growth regulators is also possible.

[0034] The active compound combinations can be used as such, in the form of their formulations or as the use forms prepared therefrom, such as ready-to-use solutions, emulsifiable concentrates, emulsions, suspensions, wettable powders, soluble powders and granules. They are used in the customary manner, for example by watering, spraying,

atomizing, scattering, spreading, and as a powder for dry seed treatment, a solution for seed treatment, a water-soluble powder for seed treatment, a water-soluble powder for slurry treatment, or by encrusting.

[0035] When using the active compound combinations according to the invention, the application rates can be varied within a relatively wide range, depending on the kind of application. In the treatment of parts of plants, the application rates of active compound combination are generally between 0.1 and 10 000 g/ha, preferably between 10 and 1 000 g/ha. In the treatment of seeds, the application rates of active compound combination are generally between 0.01 and 50 g per kilogram of seed. In the treatment of the soil, the application rates of active compound combination are generally between 0.1 and 10 000 g/ha, preferably between 1 and 5 000 g/ha.

[0036] The good fungicidal activity of the active compound combinations according to the invention is evident from the examples below. While the individual active compounds exhibit weaknesses with regard to fungicidal activity, the combinations have an activity which exceeds the sum of individual activities.

[0037] A synergistic effect in fungicides is always present when the fungicidal activity of the active compound combinations is greater than the sum of the activities of the active compounds applied individually.

[0038] The invention is illustrated by the examples below. However, the invention is not limited to the examples.

EXAMPLE 1

Pyrenophora teres Test (Barley)/Curative

[0039]

Solvent: Emulsifier: 25 parts by weight of N,N-dimethylacetamide 0.6 part by weight of alkylaryl polyglycol ether

[0040] To produce a suitable preparation of active compound, 1 part by weight of active compound or active compound combination is mixed with the stated amount of solvent and emulsifier, and the concentrate is diluted with water to the desired concentration.

[0041] To test for curative activity, young plants are sprayed with a conidia suspension of Pyrenophora teres. The plants remain in an incubation cabin at 20° C. and 100% relative atmospheric humidity for 48 hours. The plants are then sprayed with the preparation of active compound at the stated application rate.

[0042] The plants are placed in a greenhouse at a temperature of about 20° C. and a relative atmospheric humidity of about 80%.

[0043] Evaluation is carried out 7 days after the inoculation. 0% means an efficacy which corresponds to that of the control, whereas an efficacy of 100% means that no infection is observed.

TABLE 1

TABLE 1		
Pyrenophora teres test (barley)/cum	ntive	
Active compound	Application rate of active compound in g/ha	Efficacy in %
known:		
^	100	56
CH ₃ N O N CH ₃ (I) (trifloxystrobin)		
(ппохузност)	100	56
$CI \longrightarrow CH_2 \longrightarrow CI \longrightarrow CI$ $CH_2 \longrightarrow CH_2$ $N \longrightarrow NH$ S (II)		
(II) (prothioconazole)		
H ₃ C O M		67
(III) (fluoxastrobin)		
Mixture according to the invention (1:2:1)		
(f) (tt) (tt)	25 50 25	78

What is claimed is:

1-8. (canceled)

9. An active compound combination comprising a compound of formula (I)

and

(1) a compound of formula (II)

and

(2) a compound of formula (III)

10. An active compound combination according to claim 9 in which the weight ratio of the compound of formula (I) to the compound of formula (II) is from 1:0.1 to 1:10 and the weight ratio of the compound of formula (I) to the compound of formula (III) is from 1:0.1 to 1:10.

11. A method for controlling fungi comprising allowing an effective amount of an active compound combination according to claim 9 to act on the fungi or their habitat or on the plants, parts of plants, seeds, soils, areas, materials, or spaces to be kept free from the fungi.

12. A method according to claim 11 comprising applying the compounds of formulas (I), (II), and (III) either (i) simultaneously together or separately or (ii) in succession.

13. A propagation material treated by a method according to claim 11.

14. A fungicidal composition comprising an active compound combination according to claim 11 and one or more extenders and/or surfactants.

15. A process for preparing a fungicidal composition comprising mixing an active compound combination according to claim 11 with one or more extenders and/or surfactants.

* * * * *